

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)

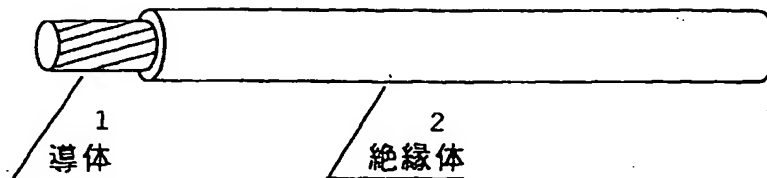
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/083789 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 23/26, (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-23/16, C08F 297/08, H01B 3/44, 7/02 6028 東京都港区赤坂一丁目1番3号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03548
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-111686 2001 年 4 月 10 日 (10.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 矢崎総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8333 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金森 康夫 (KANAMORI, Yasuo) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP). 菊池 紀夫 (KIKUCHI, Norio) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INSULATED ELECTRIC WIRE

(54) 発明の名称: 絶縁電線



1...ELECTRIC CONDUCTOR

2...INSULATOR

(57) Abstract: An insulated electric wire which comprises a conductive wire covered with a resin composition having a bending modulus of 2000 MPa or less and comprising the following components (A), (B) and (C): (A) 100 parts by weight of a mixture of a micro-blend comprising 1 to 70 wt % of a polypropylene and 99 to 30 wt % of a propylene-ethylene random copolymer with a modified micro-blend prepared by the bonding of an organic acid group to the micro-blend, (B) 700 parts by weight of a polypropylene, (C) 5 to 200 parts by weight relative to 100 parts by weight of the sum of (A) and (B) of a filler capable of forming an ionic crosslinking. The insulated electric wire exhibits a good insulation, water resistance and oil resistance, is improved in bending property, the resistance to scraping, the resistance to heat distortion and the whitening by folding, and can be produced with good productivity.

[続葉有]



---

(57) 要約:

下記成分(A), (B), (C)よりなる曲げ弾性率2000MPa以下の樹脂組成物で導線を被覆した絶縁電線。

(A)ポリプロピレン1～70重量%およびプロピレン-エチレンランダム共重合体99～30重量%からなるマイクロブレンドと、該マイクロブレンドに有機酸基を結合させて得られた変性マイクロブレンドとの混合物：100重量部、

(B)ポリプロピレン：700重量部以下、

(C)水酸化マグネシウム等のイオン架橋性充填剤：(A)と(B)の合計量100重量部に対して5～200重量部

この絶縁電線は良好な絶縁性、耐水性、耐油性を有し、屈曲性、耐スクレープ性、耐加熱変形性、折り曲げ白化性が改良され、生産性も良好である。

## 明 細 書

### 絶縁電線

#### <技術分野>

本発明は、ポリプロピレン系樹脂を絶縁材料として使用した新規な絶縁電線に関する。詳しくは、軟質塩化ビニル樹脂（以下、PVCともいう）を使用した絶縁電線と同等、場合によっては、それにも勝る優れた特性を発揮することが可能であり、しかも、押出成形による生産性にも優れた絶縁電線を提供する。

#### <背景技術>

絶縁性樹脂によって導線を被覆して構成される絶縁電線は、PVCを被覆材料として使用したものが広く知られている。上記絶縁電線は、その被覆材料である軟質塩化ビニル樹脂の優れた絶縁性、可撓性により、耐絶縁破壊性、屈曲性などの特性に優れ、しかも、耐水性、耐油性も良好であり、家庭用、自動車用等の用途に多用されていた。

ところが、PVCよりなる絶縁電線は、環境負荷における配慮からPVCを使用しない絶縁電線の開発が行われるようになってきた。

上記PVCを使用しない絶縁電線として、絶縁性、耐水性、耐油性の特性に優れたポリオレフィン系樹脂を使用したものが種々提案されている。

そのうち、可撓性を発揮させるために多量のエチレン単位を含有するエラストマーを主成分とする軟質ポリオレフィンを被覆材料として使用したものが主流を占めている。

ところが、上記軟質ポリオレフィンは、エチレン単位を多量に含むため、耐熱性が低下し、得られる絶縁電線の耐加熱変形性が低下するという問題を有する。また、かかる軟質ポリオレフィンを使用した絶縁電線は樹脂のゴムの特性の不足により結線時の作業性が低下するという問題を有する。

また、上述した絶縁電線に使用する上記軟質ポリオレフィンには、得られる絶

絶縁線の機械的強度を向上させたり、難燃性を付与することを目的として、一般に、無機充填材が配合されるが、該無機充填材を配合された樹脂組成物を使用して得られた絶縁電線は、屈曲時に樹脂にマイクロクレーズが発生し易く、折り曲げ耐白化性に劣るものであった。また、上記白化現象は、着色を施した電線の識別性を低下させ、長期耐熱使用における熱劣化を引き起こしていた。

しかも、上記軟質ポリオレフィン、無機充填材の配合により耐摩耗性が低下するという問題を有する。特に、可撓性を発揮せしめるために軟質ポリオレフィンの曲げ弾性率を2,000MPa以下に調整した場合、絶縁電線のスクレープ性が大幅に低下する。

従来、無機充填材を配合した軟質ポリオレフィンよりなる成形体の耐摩耗性を改良するため、軟質ポリオレフィン系樹脂を酸変性することにより有機酸基を結合した樹脂組成物が提案されているが、スクレープ性の改良効果が不充分であるばかりでなく、耐加熱変形性の改良には至っていないのが現状である。

一方、絶縁電線の製造工程において、これらの軟質ポリオレフィンや前記PVCは、一般にスウェル比が大きく、押出成形により絶縁電線を成形する際、低剪断速度領域においてメルトフラクチャー現象が発生し易く、生産性が悪いものであった。

従って、本発明の目的は、前記無機充填材を含有する軟質ポリオレフィン組成物を被覆材料として使用した絶縁電線において、ポリオレフィンの有する良好な絶縁性、耐水性、耐油性を有しながら、更に、屈曲性、耐スクレープ性、耐加熱変形性、折り曲げ耐白化性が改良され、しかも、生産性が良好な絶縁電線を提供することにある。

#### <発明の開示>

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、絶縁電線において、導線を被覆する絶縁材料として、昇温溶離分別法により測定される特定の結晶性分布を有するプロピレン単位を主成分とする、ポリプロピレンとプロピレン-エチレンランダム共重合体とのマイクロブレンドと該マイクロブレンドの一部を酸

変性した変性マイクロブレンドとの混合物およびイオン架橋性充填材を使用して得られる組成物を使用することにより、かかる課題を全て解消し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記の (A)、(B)、(C) の成分よりなり、且つ、曲げ弾性率が 2000MPa 以下である樹脂組成物より実質的に成る絶縁材料で導線を被覆したことを特徴とする絶縁電線である。

(A) ポリプロピレン 1~70 重量%およびエチレン重合単位 15~50 モル%とプロピレン重合単位 85~50 モル%からなるプロピレン-エチレンランダム共重合体 99~30 重量%からなり、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒とする昇温溶離分別法により分別された全溶出成分が (a)  $-40^{\circ}\text{C}$  以上  $+20^{\circ}\text{C}$  未満の溶出成分 20~80 重量%、(b)  $+20^{\circ}\text{C}$  以上  $+100^{\circ}\text{C}$  未満の溶出成分 10~70 重量%および (c)  $+100^{\circ}\text{C}$  以上の溶出成分 1~40 重量%からなる (ここで (a) 成分、(b) 成分および (c) 成分の合計は 100 重量%である。) ミクロブレンドと該ミクロブレンドに有機酸基を結合させて得られた変性マイクロブレンドとの混合物 100 重量部、ここで該混合物における該有機酸基の濃度は総ミクロブレンド 1g 当り 0.01~1 ミリモルの割合であり、そして、該ミクロブレンドは *o*-ジプロモベンゼンを溶媒として昇温溶離分別法に分別された全溶出成分中に、 $-40^{\circ}\text{C}$ ~ $+30^{\circ}\text{C}$  の溶出成分を 10~90 重量%で含有する、

(B) ポリプロピレン 700 重量部以下、  
並びに、

(C) 上記 (A) および (B) 成分の合計量 100 重量部に対して 5~200 重量部のイオン架橋性充填材

尚、本発明において、曲げ弾性率は、JIS K7203 に準じて測定した値である。

また、本発明において用いられる昇温溶離分別法とは、ポリオレフィン等の結晶性高分子の組成又は立体規則性や非晶性の分布を解析する手段であり、次の操作により行われる。先ず、ミクロブレンドの高温溶液を、珪藻土又はガラスビーズ等の充填剤を充填したカラムに導入し、カラム温度を徐々に低下させることに

より充填材表面に融点の高い成分から順に結晶化させる。次にカラム温度を徐々に上昇させることにより、融点の低い成分から順に溶出させて分取する。本発明においては、上記測定におけるカラム温度の降温速度は、 $2^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。また、カラム温度の上昇速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。

具体的な操作方法については、Journal of Applied Polymer Science;Applied Polymer Symposium 45、1-24 (1990年)に詳細に記載されている。本分別法による共重合組成物の分別では、常温以下の比較的低温の温度区分で非晶性又は極めて結晶性の低い樹脂組成物が分別され、溶出温度の上昇に伴い結晶性の高い成分が分別されてくる。各分別成分量は、横軸に溶出温度、縦軸に積算重量割合をとった溶出曲線により算出することができる。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、本発明の絶縁電線の一実施形態(単線)を示す斜視図である。

図2は、本発明の絶縁電線の他の実施形態(フラット線)を示す斜視図である。

図3は、本発明の絶縁電線の他の実施形態(シールド線)を示す斜視図である。

図4は、実施例において、(d)耐加熱変形性の評価に用いた測定装置の概略図である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明の絶縁電線の被覆材料において、ミクロブレンドは、下記の条件を同時に満足する樹脂であることが重要である。

①オージプロモベンゼン溶媒を用いて昇温溶離分別法により分別された全溶出成分中に占める $-40^{\circ}\text{C}\sim+30^{\circ}\text{C}$ の溶出成分の割合が10～90重量%、好ましくは、30～80重量%である。

②ポリプロピレン1～70重量%、好ましくは1～40重量%及びエチレン重合単位15～50モル%、好ましくは15～40モル%とプロピレン重合単位85～50モル%、好ましくは85～60モル%とのプロピレン-エチレンランダム共重合体99～30重量%、好ましくは99～60重量%からなる。

即ち、上記マイクロブレンドの特徴は、プロピレン-エチレンランダム共重合体に占めるプロピレン重合単位が多いにもかかわらず、低温溶出成分が十分な割合で確保されている点にある。これらの特徴により、得られる絶縁電線は、優れた耐スクレープ性とゴムの物性を発揮すると共に、エチレン重合単位を主成分とした軟質ポリオレフィンを使用した従来の耐摩耗性樹脂組成物を使用した絶縁電線と比較して、優れた加熱変形性を発揮することができる。

また、上記マイクロブレンドの使用により、引張強度等の機械的物性が向上し、本発明の絶縁電線は、これによる強度の向上をももたらされる。

上記マイクロブレンドの低温溶出成分が10重量%未満である場合、樹脂組成物中に結晶成分を多く含むために可撓性が低下し、曲げ弾性率2000MPa以下の樹脂組成物が得られ難く、これを絶縁材料として使用した絶縁電線の可撓性の低下や耐白化性の低下を招く。

また、上記マイクロブレンドの低温溶出成分が90重量%を超える場合、得られる絶縁電線の加熱変形性が低下すると共に、樹脂の粘着性が高いことにより、絶縁電線間でのブロッキングが発生し易くなる傾向がある。

本発明において、マイクロブレンドは、昇温溶離分別法により分別される溶出成分が、下記の段階的な溶出成分の分布を有するものであるとき、絶縁電線に、更に優れた屈曲性と耐加熱変形性等の諸特性を与えることができ、好ましい。

即ち、マイクロブレンドは、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン溶媒を用いた昇温溶離分別法により分別された全溶出成分中、 $-40^{\circ}\text{C}$ 以上 $20^{\circ}\text{C}$ 未満の溶出成分(a)成分の割合が20~80重量%、 $20^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の溶出成分(b)成分の割合が10~70重量%及び $100^{\circ}\text{C}$ 以上の溶出成分(c)成分の割合が1~40重量%((a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計は100重量%)であるものが特に好ましい。

即ち、上記(a)成分は樹脂組成物の可撓性発現に寄与する成分である。

(a)成分の割合が20重量%未満の場合、樹脂組成物の可撓性が損なわれ易く、得られる絶縁電線の屈曲性の低下や、後述する充填材の添加による折り曲げ耐白化性の低下を招く。

一方、(a)成分の割合が80重量%を超えた場合、樹脂組成物の耐熱性が低下し、得られる絶縁電線の耐加熱変形性が低下する。

より良好な屈曲性と耐加熱変形性を有する絶縁電線を得る為には、上記(a)成分の割合は30～70重量%が好ましい。絶縁電線の屈曲性は、絶縁電線の切断加工性や電線束の収束性及び組み付け性において必要な性状である。また、絶縁電線に過電流が流れた際、発熱により絶縁体が熔融して導体露出が発生しない事も必要な性状である。

一方、(b)成分は(a)成分と(c)成分の相溶性を発現させる成分であり、その結果、得られる樹脂組成物の可撓性と耐熱性のバランスが良好となり、得られる絶縁電線の特性に反映される。上記(a)成分での性状と同様、(b)成分の割合が10重量%未満では、該樹脂組成物の良好な可撓性が低下する傾向があり、70重量%を超える場合には、該樹脂組成物の耐熱性が不足しがちとなる。得られる絶縁電線のより好適な屈曲性と耐加熱変形性とのバランスを保つ為には、上記(b)成分の割合は15～50重量%が好ましい。

また、(c)成分は、ポリプロピレンの特徴である優れた耐熱性を発揮し、絶縁電線に優れた耐加熱変形性を付与するために必要な成分である。即ち、(c)成分が1重量%未満の場合、樹脂組成物の耐熱性が不十分となり、これを使用して得られる絶縁電線の耐熱変形性が低下する傾向にある。また、(c)成分が40重量%を超える場合、樹脂組成物の可撓性が損なわれ、これを使用して得られる絶縁電線の屈曲性、更には、折り曲げ耐白化性が低下する。より良好な耐熱性を得る為に、上記(c)成分は5～30重量%の範囲が好ましい。

本発明に使用するマイクロブレンドにおいて、ポリプロピレンは、上記昇温溶離分離法(以下“TREF”ということがある)で溶出する(c)成分に相当する。そして、このポリプロピレンとしては、例えばプロピレンの単独重合体、プロピレン以外の他の $\alpha$ -オレフィンの重合単位を10モル%以下の割合で含有するプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体およびポリプロピレンとプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体とのマイクロブレンドを使用することができる。



これらは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

かかる $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

また、本発明のマイクロブレンドにおいて、プロピレン-エチレンランダム共重合体は、上記TREFで溶出する(a)成分及び(b)成分におおよそ相当する。そして、かかるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分において、エチレン重合単位の割合が15~50モル%およびプロピレン重合単位の割合が85~50モル%であることが本発明の目的を達成するために重要である。更に好ましくは、プロピレン重合単位の割合が85~60モル%およびエチレン重合単位の割合が15~40モル%である。

上記プロピレン重合単位の割合が85モル%を超えそしてエチレン重合単位の割合が15モル%未満の場合、得られる樹脂組成物の可撓性が損なわれ、これを使用して得られる絶縁電線の屈曲性が低下する。一方、プロピレン重合単位の割合が50モル%未満でエチレン重合単位の割合が50モル%を超える場合、得られる樹脂組成物の耐熱性が損なわれ、これを使用して得られる絶縁電線の耐加熱変形性が低下する。

本発明において、前記マイクロブレンドは、その特性を著しく変化させない範囲内で、上記プロピレン重合単位およびエチレン重合単位以外の他の $\alpha$ -オレフィン重合単位を含有していてもよい。

具体的には、1-ブテン等の $\alpha$ -オレフィンの重合単位を10モル%以下の割合で含有することができる。

本発明において、上述したマイクロブレンドは、例えば、特開平5-320468号公報に記載された方法で製造することができる。特開平5-320468号公報は本明細書の記載として合体される。本発明において、「マイクロブレンド」とは、上記方法で製造されるような、ポリプロピレンとプロピレン-エチレンランダム共重合体が分子レベルあるいはそれに近いレベルで混合しているものであると理解できる。上記マイクロブレンドは慣用的に、プロピレン-エチレンブロッ

ク共重合体と呼ばれることもある。

本発明において、上記製造方法によって得られるマイクロブレンドの重量平均分子量は、特に制限されるものではない。ゲル パーミュレーション クロマトグラフ（ポリスチレン換算）による重量平均分子量は、好ましくは7万～700万であり、更に好ましくは20万～300万の範囲であり、特に好ましくは30万～200万の範囲である。

また、マイクロブレンドはメルトフローレート（MFR）を0.3～150 g/10分（min）程度に調整して使用することが好ましい。尚、本発明において、メルトフローレートは、JIS K7210に準じて測定した値である。

本発明において、無機充填剤の添加によって低下する樹脂組成物の耐摩耗性を、該無機充填剤の添加効果を阻害することなく改良し、これを絶縁材料として得られる絶縁電線のスクレープ性を向上せしめると共に、折り曲げ耐白化性を付与するために、該マイクロブレンドに有機酸基を結合させた、変性マイクロブレンドを使用することが重要である。

また、上記有機酸基の種類は、特に制限されない。一般には、不飽和有機酸又はその酸無水物の如き誘導体によって付与される有機酸基が挙げられる。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸等の一塩基酸及び二塩基酸や酸無水物が挙げられる。また、上記不飽和有機酸の金属塩、イミド、アミド、エステル等も挙げられる。

また、マイクロブレンドに有機酸基を結合させて変性マイクロブレンドを得る方法としては、公知の方法が何ら制限なく使用できる。例えば、マイクロブレンドと不飽和有機酸又はその酸無水物の如き誘導体を不活性有機溶媒中で接触させる方法や電子線、X線、 $\alpha$ 線、 $\gamma$ 線等の放射線を照射する方法、マイクロブレンドと不飽和有機酸又はその酸無水物の如き誘導体に、有機過酸化物を代表例とする反応開始剤を混合し溶融混練する処理を行う方法などが挙げられるが、上記溶融混練する処理が工業的に最も好ましい。

上記変性マイクロブレンドを得る方法において使用される有機過酸化物としては、

例えば、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5 (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3-ジ- t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウイルパーオキシド、1, 3-ビス (t-ブチルパーオキシイソブチル) ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (t-ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン等が挙げられる。

また、前記変性マイクロブレンドを得る方法としては、前記マイクロブレンドの重合時に酢酸ビニル、アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸などを共重合する方法も実施可能である。

また、変性マイクロブレンドはメルトフローレート (MFR) を0. 3~250 g/10分 (min) 程度に調整して使用することが好ましい。

本発明において、上記変性マイクロブレンドは、未変性の前記マイクロブレンドと混合して使用することが、後述するイオン架橋性充填材を該混合物に均一分散させ、優れた屈曲性、折り曲げ耐白化性を達成するために必要である。

また、この場合、混合物における該有機酸基の濃度は、該マイクロブレンドと変性マイクロブレンドとを構成するマイクロブレンドを合わせた総マイクロブレンド1 g 当り0. 01~1ミリモルの割合であることが重要である。

即ち、総マイクロブレンドに対する有機酸基の結合濃度が0. 01ミリモル/g 未満の場合、樹脂組成物の耐摩耗性が低下し、スクレープ性が低下する。また、有機酸基の結合濃度が1ミリモル/g を超えると、効果の向上が得られず、経済上好ましくないばかりでなく、得られる絶縁電線の耐絶縁破壊性も低下する場合がある。

上記混合物において、総マイクロブレンドに対する有機酸基の結合濃度は、好ましくは、0. 05~0. 7ミリモル/g、更に好ましくは、0. 1~0. 3ミリモル/g である。

本発明において、上記マイクロブレンドと該マイクロブレンドに有機酸基を結合させて得られた変性マイクロブレンドとの混合物は、有機酸基をマイクロブレンド1 g 当り0. 01~1ミリモルの範囲を超えて多量に結合させたマスターバッチを作

り、このマスターバッチとマイクロブレンドとを混合し、前記有機酸基の濃度となるように調整することによって製造することができる。

該マイクロブレンドと該変性マイクロブレンドとの該混合物は、好ましくは、該マイクロブレンド10～90重量%と該変性マイクロブレンド90～10重量%の混合物である。

本発明において、得られる樹脂組成物の前記曲げ弾性率を満足する範囲内で、別途ポリプロピレンを(B)成分として添加することが、樹脂組成物の耐熱性を向上せしめ、これを使用して得られる絶縁電線の耐加熱変形性を向上させるために好ましい。

ポリプロピレンは、上記混合物の総マイクロブレンド100重量部当り、好ましくは700重量部以下、より好ましくは600～100重量部、特に好ましくは500～400重量部で用いられる。

即ち、上記ポリプロピレンの割合が700重量部を超えた場合、樹脂組成物の可撓性が損なわれ易く、得られる絶縁電線の屈曲性、耐折り曲げ白化性が低下する。また、上記ポリプロピレンは、10重量部以上の割合で配合することが、樹脂組成物の耐熱性をより高め、絶縁電線の耐加熱変形性を一層向上せしめることができる。

上記ポリプロピレンとしては、プロピレンの単独重合体、プロピレン以外の、他の $\alpha$ -オレフィンの重合単位を15モル%以下の割合で含有するプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体およびポリプロピレンとプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体とのマイクロブレンドを使用することができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

かかる他の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

また、上記ポリプロピレンのメルトフローレート(MFR)は、0.3～150g/10分(min)程度のものが好適である。

上記変性マイクロブレンド、マイクロブレンド、ポリプロピレン間のメルトフロー

レート比、結晶化度、立体規則性、粘度、ヘプタンやヘキサン、p-キシレン等の溶剤可溶分（又は不溶分）、融点、融解熱量、その他各種パラメータ等は、本発明において性状を損なわない範囲で、何ら制限なく適用できる。

本発明において、絶縁材料として使用される上記（A）、（B）成分を含む樹脂組成物に、耐摩耗性、耐熱性、ゴムの性質を与え、得られる絶縁電線の耐スクレープ性、耐加熱変形性を他の特性とバランス良く発現させるために、イオン架橋性充填材が配合される。

即ち、イオン架橋剤は、溶融混練において前記マイクロブレンドに含有される有機酸基と作用してイオン架橋構造を形成するものである。また、該樹脂組成物は架橋体であるにもかかわらず、該組成物は極めて良好なリサイクル性を発揮する。

本発明において、イオン架橋剤として作用する充填材は、公知の充填材より適宜選択して使用することができる。

本発明において使用されるイオン架橋性充填材としては、前記有機酸基とイオン架橋し得る公知のものが何ら制限なく使用することができる。例えば、マグネシウムオキシサルフェート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、ハイドロタルサイト等が挙げられる。そのうち、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の多価金属の水酸化物が特に好適である。上記イオン架橋性充填材は、天然品及び合成品等、公知のものが制限無く使用できる。

また、イオン架橋性充填材の形状は、繊維状及び／又は板状が挙げられる。繊維状としては、その平均繊維径が好ましくは0.1～2 $\mu$ m、より好ましくは0.5～1.0 $\mu$ mであり、そしてアスペクト比が好ましくは3～1000、より好ましくは15～80のものが好適である。また、板状としては、レーザー回折散乱法（微粒子工学大系 第I巻 基本技術、関フジ・テクノシステム発行、2001年10月31日初版、参照）を用いた粒度分布測定による平均粒子径が、0.5～1.0 $\mu$ m、好ましくは1～6 $\mu$ mであり、アスペクト比が3～200、好ましくは15～80のものが好適に使用される。上記繊維状と板状のイオン架橋性充填材は、任意の割合でも併用して用いることができる。

また、上記イオン架橋剤の表面は、公知の表面処理剤で処理することができる。表面処理剤としては、例えば分散性を向上させる為に、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸や、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、又はステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等の脂肪酸金属塩、シリコン系、シラン系、燐系化合物、リン酸エステル系、リン酸エステルアミン系等、各種カップリング剤等などが挙げられる。中でも、オレイン酸、ステアリン酸の脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウムの脂肪酸金属塩、リン酸エステル系で表面処理されていることが分散性、難燃性、耐湿性、耐水性、耐温水性、耐塩水性等を向上させる点で好ましい。ここで、上記表面処理剤は、2種以上を併用してもよい。

本発明において、上記イオン架橋性充填材は、樹脂組成物に対して、架橋剤として作用すると共に、多量に添加することにより難燃剤としても作用し、また、架橋後のフリーの酸をキャッチする酸捕捉剤としても作用する。特に、前記水酸化物の難燃剤としての作用は、変性マイクロブレンドと相乗的に作用し、極めて良好な難燃性能を発揮することができる。

従って、かかるイオン架橋性充填材の添加量は、前記（A）および（B）成分を主とする全樹脂成分の合計量100重量部に対して5～200重量部、好ましくは10～180重量部である。イオン架橋性充填材の配合量が全樹脂成分100重量部に対して5重量部未満では、樹脂組成物において十分なイオン架橋が達成されず、また、200重量部を越えると、得られる絶縁電線の外観が低下する。

上記イオン架橋性充填材によって形成されたイオン架橋の存在および重合は、ゲル部分について赤外線スペクトルを調べることにより確認できる。即ち、 $1560 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ にカルボキシル基或いは酸無水物基と多価金属イオンとの結合に基づく吸収帯が生じ、これにより上記架橋反応の行なわれたことを確認することができる。

上記架橋構造を有する樹脂組成物において、架橋部分の割合を示すゲル部分の割合は、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～60重量%の範囲である。

上記ゲル部分の割合は、前記変性マイクロブレンドにおける有機酸基濃度、その配合割合、イオン架橋剤の配合量等を制御することによって調整することができる。

上記のように、変性マイクロブレンドに由来する特殊なゲル部分が存在することにより、樹脂組成物は、耐熱性において、従来のポリオレフィン系エラストマーに比して極めて顕著な効果を発揮し、前記したように、得られる絶縁電線の耐スクレープ性、耐加熱変形性の向上、更には、耐白化性、生産性の向上に反映される。

本発明において、上記ゲル部分の存在により上述した効果を発現し得る作用機構は明らかでないが、該ゲル部分は特殊な結晶性分布を有する変性マイクロブレンドのイオン架橋体を含むものであり、その性状は、平均架橋密度を比較的高くした場合にも、溶媒に対して適度な膨潤性を示すことによっても特徴づけられ、これにより、マトリックス樹脂中に極めて良好な分散性を示すことによるものと推定している。

尚、本発明において、前記樹脂組成物のゲルには、有機酸基を接合する反応で若干の架橋体が生成するが、本発明におけるゲル分はイオン架橋体と共にかかる架橋体を一部含んでいてもよい。

本発明において、樹脂組成物中のゲル部分とは、粒径2.5～3.5mmにストランドカットした試料樹脂組成物に対してp-キシレンによるソックスレー抽出を6時間実施した後の不溶分の割合をいう。

また、ゲル部分は、重合体組成に対していうものであり、組成物が架橋重合体以外の不溶性成分、例えば、無機物質を含む場合には、かかる成分を除いたゲル部分の割合で算出される。

本発明において、樹脂組成物の熔融時の流動性は、特に制限されるものではなく、メルトフローレート(MFR)が100g/10min以下の範囲であることが好ましく、20g/10min以下の範囲のものが一般的である。

本発明で使用する樹脂組成物には、本発明の構成要件を満足する範囲で、種々の添加剤を配合することができる。

例えば、前記マイクロブレンド、変性マイクロブレンドおよびポリプロピレン以外のポリオレフィン樹脂を配合することができる。例えば、プロピレンーエチレンランダム共重合体、ポリプロピレンとプロピレンーエチレンランダム共重合体とのマイクロブレンド、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンと炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体よりなる線状ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体（EPDM）、エチレンーブテンー1共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体、ポリ1ーブテン、ポリ1ーペンテン、ポリ4ーメチルペンテンー1、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のポリオレフィン樹脂を配合してもよい。

また、上記以外の樹脂として、例えば、エチレン酢酸ビニル共重合、エチレンメタクリレート、ポリクロロブレン、ハロゲン化ポリエチレン、ハロゲン化ポリプロピレン、フッ素樹脂、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリブタジエンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、フッ素ゴム、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、石油樹脂、水添石油樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂等の石油樹脂系炭化水素や、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソブレンーすチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロック共重合体、スチレンープロピレンーブチレンーすチレンブロック共重合体や上記共重合体の水添物等の芳香族系ビニル系ゴムを配合することができる。

上記樹脂は前記有機酸基を結合して有していてもよい。

これらの添加剤としての樹脂は、前記成分（A）と成分（B）の混合物100重量部に対して、好ましくは100重量部以下の範囲、より好ましくは50重量部以下の範囲、更に好ましくは40重量部以下の範囲で配合することが好適である。

また、本発明において、絶縁材料を構成する樹脂組成物には、上記イオン架橋性充填剤成分の他に必要に応じて、チタン酸カリウム繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アスベスト、ワラストナイト、石膏繊維、鉱物繊維、有機繊維



(ポリアミド繊維、ポリエステル繊維等)等の公知の繊維状充填材、タルク、マイカ、クレー、ガラスフレーク、グラファイト、アルミフレーク、カオリンクレー、酸化鉄、セリサイト、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、ヒル石等の公知の板状充填材、ゼオライト、珪藻、炭酸カルシウム、シリカ、シリケート、ガラスビーズ等の公知の球状充填材を配合してもよい。ここで、上記充填剤は、2種以上を併用してもよい。

上記充填剤の配合量は、全樹脂成分100重量部に対して、0.1～80重量部であるのが好ましい。

また、本発明で使用する樹脂組成物には、更に、発明の効果を損なわない程度で、更に他の添加剤を配合することができる。具体的には、ヒンダードアミン系等の熱安定剤；ヒンダードアミン系等の耐候剤；ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系等の紫外線吸収剤；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の帯電防止剤；ビスアミド系、ワックス系等の分散剤；アミド系、ワックス系、有機金属塩系、エステル系等の滑剤；オキシド系等の分解剤；メラミン系、ヒドラジン系、アミン系等の金属不活性剤；含臭素有機系、リン酸系、三酸化アンチモン、赤リン系、シリコン系、シリカ系、メラミン系、ガラス系、含水無機物系等の難燃剤；有機顔料；無機顔料；ソルビトール系、芳香族リン酸金属塩系、有機酸金属系等の透明化剤または造核剤；防曇剤；アンチブロッキング剤；発泡剤；有機充填剤；金属イオン系などの無機抗菌剤、有機抗菌剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、上記他の添加剤は、2種以上を併用してもよい。

更に、本発明で使用する樹脂組成物には、必要に応じて公知のフェノール系酸化防止剤が何等制限されることなく使用できる。具体的には、2, 6-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノール、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フォスホネート、チオジエチレングリコールビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネー

ト]、4, 4'-チオビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチ  
 オ-4, 6-ジ (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) -s-ト  
 リアジン、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、  
 2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス [3,  
 3'-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) プチリックアシッド] グ  
 リコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス (6-第三ブチル-m-クレゾー  
 ル)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-  
 エチリデンビス (4-第三ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-  
 トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、ビス  
 [2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-  
 メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジ  
 メチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル) イソシアネート、1, 3,  
 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアネート、  
 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2,  
 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ第三ブチル-  
 4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアネート、テトラ  
 キス [メチレン (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオ  
 ネート] メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ  
 -3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、3, 9-ビス (1, 1-  
 ジメチル-2-ヒドロキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ  
 [5, 5] ウンデカン-ビス [ $\beta$ -(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メ  
 チルフェニル) プロピオネート]、トリエチレングリコールビス [ $\beta$ -(3-第  
 三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート] などが挙げ  
 られる。

これらのフェノール系酸化防止剤は、全樹脂成分100重量部に対して、0.  
 001~1重量部、好ましくは、0.01~0.8重量部である。

また、上記のフェノール系酸化防止剤は、1種のみを単独で用いても、2種以  
 上を併用してもよい。

上記フェノール系酸化防止剤の添加量が0.001重量部未満では、樹脂の劣化が著しくなる為、樹脂が黄変し好ましいものではない。また、1重量部を超える場合、経済的に好ましくない。

更にまた、本発明で使用する樹脂組成物には、必要に応じて公知の有機リン系酸化防止剤が何等制限されることなく使用できる。具体的には、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1',3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタントリホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)オクタデシルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、テトラキス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

これらの有機リン系酸化防止剤は、全樹脂成分100重量部に対して、0.001~1重量部、好ましくは、0.01~0.8重量部配合させるのが好適である。

また、上記の有機リン系酸化防止剤は、1種のみを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

かかる添加量が0.001重量部未満では、樹脂の劣化が著しくなる為、樹脂が黄変し好ましいものではない。また、1重量部を超える場合、経済的に好ましくない。

本発明で使用する樹脂組成物には、必要に応じて公知のチオエーテル系酸化防止剤が何等制限されることなく使用できる。具体的には、チオジプロピオン酸の

ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルエステルなどのジアルキルチオジプロピオネート類、及びペンタエリスリトールテトラ（ $\beta$ -ドデシルメルカプトプロピオネート）などのポリオール- $\beta$ -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

これらのチオエーテル系酸化防止剤は、全樹脂成分100重量部に対して、0.001~1重量部、好ましくは、0.01~0.8重量部配合させるのが好適である。

また、上記のチオエーテル系酸化防止剤は、1種のみを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

かかる添加量が0.001重量部未満では、樹脂の劣化が著しくなる為、樹脂が黄変し好ましいものではない。また、1重量部を超える場合、経済的に好ましくない。

上記に挙げるフェノール系酸化防止剤、有機リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤の併用においても、その総添加量は、全樹脂成分100重量部に対して、0.001~2重量部、好ましくは、0.01~1重量部であれば、それらの中から一種のみを使用しても、2種以上を用いてもよい。

本発明において、上記各成分の配合は、樹脂の混合で行われている通常の方法を何等制限なく採用することができる。例えば、パウダー及びまたはペレット状の前記樹脂に、他の樹脂や添加剤、充填剤等を添加し、タンブラーやヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、リボンフィーダー、スーパーミキサー等にて混合した後、単軸または多軸の押出機（好ましくは脱気出来る熔融混練装置）、ロール、ニーダー、パンバリー等にて、混練温度150℃~350℃、好ましくは、190℃~280℃で熔融混練しペレット等にする方法が好適である。

上記各成分の添加順序は、特に規定はなく、上記方法と異なる順序で各成分を混合してもよい。また、他の添加剤や充填剤成分を高濃度に濃縮配合した、マスターバッチをつくり、混合使用することもできる。

本発明の絶縁電線は、前記樹脂組成物を絶縁材料として使用することにより、電線製造時における樹脂の押出し性に優れ、生産性が良好である。即ち、高速押

出し成形による電線の生産において、外観性状に影響を及ぼすことなく生産するためには、メルトフラクチャー現象が無く、スウエル比が小さい樹脂特性が必要となる。高速生産時における外観特性に乏しいPE系絶縁電線は、メルトフラクチャー現象による外観性状に劣る。また、PVC系絶縁電線の生産においてもより高速成形時にメルトフラクチャー現象が発生し、生産スピードに限界がある。

これに対して、本発明の樹脂組成物を使用することで、PE系絶縁電線はもとより、PVC系絶縁電線の限界生産スピード以上において、メルトフラクチャー現象による外観不良がなく、安定した生産が可能であり、生産性の向上が得られる事から、経済性にも優れる。

また、本発明の絶縁電線は、これを構成する樹脂組成物により、前記特性に加え、リサイクル性や燃焼時の有害ガス発生防止等の環境保全にも優れている。

本発明において、樹脂組成物より実質的に成る絶縁材料により導線を被覆して絶縁電線を構成する態様は、例えば、図1に示す単線、図2に示すフラット線、図3に示すシールド線等公知の態様を特に制限なく採用することができる。

また、本発明の絶縁電線は、自動車ハーネス電線、家電電線、電力電線、機器電線、情報通信線、光ファイバー線、電車や船舶、航空機など、あらゆる電線に、制限無く使用できる。

また、上記態様において、被覆層の厚みは、一般に、0.1～5mm程度が採用される。

本発明において、上記絶縁電線の製造方法も公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、押出し機はシリンダー直径 $\phi 20 \sim 90 \text{ mm}$ 、 $L/D = 10 \sim 40$ の単軸押出機を使用し、スクリー、クロスヘッド、ブレードプレート、ディストリビューター、ニップル、ダイスを有するものを使用する。

そして、樹脂組成物が十分に熔融する温度に設定された単軸押出機に樹脂組成物を投入する。樹脂組成物はスクリーにより、熔融・混練され、一定量ブレードプレートを経由し、クロスヘッドに供給される。熔融した樹脂組成物は、ディストリビューターによりニップルの円周上へ流れ込む。流れ込んだ熔融樹脂成分は、ダイスにより芯線の円周上に被覆された状態で押出され、絶縁電線を

製造する方法が一般的である。

この場合、使用する樹脂組成物は、PVC或いは公知の軟質ポリオレフィンに比べて、スウェル比がより1に近いため、上記押出成形において良好な成形性を発揮するという特徴をも有する。

#### <実施例>

以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例及び比較例に従って説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例において各種の測定及び評価は、以下の方法により測定した。

なお、本評価に用いた電線の加工方法は、電線押出機 ( $\phi 60$  L/D=24.5 FFスクリュウ)、押出スピード500m/min、押出温度230℃ 導体面積0.5387、素線構成0.19mm×19本撚り、仕上り外径1.6mmである。

#### (1) 絶縁電線の評価

##### (a) 耐白化性

電線を180°になるまで屈曲した後、屈曲部の白化の有無を目視にて確認した。このとき、白化（マイクロクラックの発生による）が見られたものを不合格（×）、白化しなかったものを合格（○）として評価した。

##### (b) 耐摩耗性

ISO6722-1 14項に準拠して行った。但し、5Nの荷重で、直径が0.45mmのピアノ線を使用し、絶縁体の摩耗によりピアノ線が導体に接触するまでの往復回数を測定した。このとき、ピアノ線の往復回数が150回未満のものを不合格（×）、150回以上のものを（○）として評価した。

##### (c) 生産性（電線押出加工時の電線表面外観）

電線押出機 ( $\phi 60$  L/D=24.5 FFスクリュウ) にて作成した電線の外観を目視及び触感にて確認。このとき、鮫肌状のものを不合格（×）、光沢が見られるもの

を (○) とした。

(d) 耐加熱変形性

JIS C 3005に準拠して行った。長さ約600mmの試料を取り、この試験片をあらかじめ165℃に加熱した試験機に入れ30分間加熱した後、図4に示すように、測定装置の平行板間に置き、これに150gのおもりを加え、さらに同温度で30分間加熱する。加熱後、この試験片の耐電圧(1kV×1min)評価を行い、絶縁破壊の有無を確認する。このとき、絶縁破壊したものを不合格(×)、絶縁破壊のないものを合格(○)とした。

(2) 樹脂組成物の物性等

(e) プロピレンーエチレンブロック共重合体の重量平均分子量

使用装置および測定条件としては、ウォーターズ社製GPC-150C型、温度135℃、溶媒オルトジクロロベンゼン、使用カラム東ソー製TSK GMH 6-HT、ゲルサイズ10~15μmを用いた。そして、ポリプロピレンの溶出曲線を分子量分布曲線に変換する較正曲線は以下の方法により求めた。即ち、分子量が950、2,900、1万、5万、49.8万、270万、675万、2060万の単分散ポリスチレンを標準試料として、ポリスチレン用の較正曲線を得、これを文献「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(丸善株式会社、昭和51年5月20日発行)」の第64頁~66頁に示される方法により、ポリプロピレンでの較正曲線に変換した。なお、変換に用いた常数は、同文献の付表5に示される値を用いた。

(f) 変性プロピレンーエチレンブロック共重合体樹脂中の有機酸基の測定

変性プロピレンーエチレンブロック共重合体中のグラフト有機酸量を測定する為、検量線を作成した。スチレンと所定の有機酸をベンゼン中に入れ、アゾビスイソブチルニトリルを添加してスチレンー有機酸共重合体を得た後、ホモポリプロピレンに混合してシートにし、赤外分光光度計により有機酸吸光度とシート厚みとから、検量線を求めた。変性プロピレンーエチレンブロック共重合体をp-キシレン中で加熱して全溶させた後、多量のメタノール中で再沈澱後、乾燥して

シートにし、赤外分光光度計にて有機酸吸光度を測定し、その検査線を用いて変性プロピレンーエチレンブロック共重合体樹脂中の有機酸基を測定した。

(g) 温度昇温溶離分別法

(株) センシュウ科学社製、SSC-7300型を用い、以下の測定条件により行った。

溶媒 ; o-ジクロロベンゼン又はo-ジプロモベンゼン

流速 ; 2.5 ml/min

昇温速度 ; 4.0 °C/Hr

サンプル濃度 ; 0.7 wt%

サンプル注入量 ; 100 ml

検出器 ; 赤外検出器、波長 3.14 μm

カラム ; φ 30 mm × 300 mm

充填剤 ; Chromosorb P 30~60 mesh

カラム冷却速度 ; 2.0 °C/Hr

(h) 曲げ弾性率

JIS K7203に準じて行った。

(i) ゲル部分の割合

粒径 2.5 ~ 3.5 mm のストランドカット試料 5 g をステンレス金網の袋に入れ、p-キシレン沸点下で6時間ソックスレー抽出を行った。抽出サンプルを真空乾燥機で70 °C、18時間乾燥した後、抽出残量（ゲル分率）を測定した。尚、ゲル部分は、重合組成に対して云うものであり、組成物が架橋体以外の不溶成分、例えば、無機物質を含む場合には、該不溶成分を焼成等により除いてゲル部分の割合を算出した。

試料 1 :

(予備重合)

攪拌機を備えた内容積1リットルのガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘキサン400 mlを装入した。反応器内温度を20 °Cに



保ち、ジシクロペンチルジメトキシシラン 4. 2 mmol、ヨウ化エチル 2 1. 5 mmol、トリエチルアルミニウム 2 1. 5 mmol 及び三塩化チタン（丸紅ソルベイ化学社製）2 1. 5 mmol の割合で加えた後、プロピレンを三塩化チタン 1 g 当たり 3 g となるように 30 分間連続的に反応器に導入した。

なお、この間の温度は 20℃に保持した。プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで十分に置換し、引き続き得られたチタン含有ポリプロピレンを精製ヘキサンで 4 回洗浄した。分析の結果、三塩化チタン 1 g 当たり 2. 7 g のプロピレンが重合されていた。

#### （本重合）

N<sub>2</sub> 置換を施した 2 m<sup>3</sup> のオートクレーブに、液体プロピレンを 1 m<sup>3</sup>、トリエチルアルミニウム 2. 4 mol、ジシクロペンチルメトキシシラン 1. 2 mol、水素を気相中の濃度が 1. 0 mol % になるように加え、オートクレーブの内温を 55℃に昇温した。

次に、エチレンを気相中の濃度が 1. 5 mol % になるように供給した後、予備重合で得られたチタン含有ポリプロピレンを三塩化チタンとして 0. 3 mol 加え 55℃で 20 分間プロピレン-エチレンの共重合を行った（工程 1）。

次いで、気相中のエチレンガス濃度を 10 mol % に上昇せしめるように供給して 120 分間の重合を行った（工程 2）。未反応モノマーをパージしてマイクロブレンドを得た。

このようにして得られたマイクロブレンドは 70℃で 1 時間乾燥した。上記マイクロブレンドの各種特性の測定結果を表 1 に試料 7 として示す。

#### （分子量調節）

上記マイクロブレンドに酸化防止剤を 0. 2 重量部、有機過酸化物として 1, 3-ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンを 0. 05 重量部添加して混合した後、230℃で押出成形して分子量が低減されたペレットを得た。

このようにして得られたマイクロブレンドの各種特性の測定結果を表 1 に試料 1 として示す。

**試料 2 :**

試料 1 の製造方法において、エチレンの供給量及び水素の供給量を変えた以外は同様に、マイクロブレンドを製造し、また、試料 1 の製造方法と同様に分子重量調節されたマイクロブレンド (試料 2) を得た。

得られたマイクロブレンドの各種特性の測定結果を表 1 に示す。

また、試料 2 の分解前のマイクロブレンドについて、各種特性の測定結果を試料 8 として表 1 に示す。

**試料 3 :**

試料 1 の製造方法において、工程 1 でエチレンガス濃度を 1.0 mol %、55℃、150 分重合を行い、工程 2 を行わず、プロピレン-エチレンランダム共重合体を得た。各種特性の測定結果を表 1 に示す。

**試料 4 :**

触媒としてメタロセン系触媒を使用し、マイクロブレンドを製造し、また、試料 1 の製造方法と同様に分子重量調節されたマイクロブレンド (試料 4) を得た。

得られたマイクロブレンドの各種特性の測定結果を表 1 に示す。

**試料 5 :**

市販のエチレン-プロピレン共重合体よりなる市販の TPO について各種特性の測定結果を試料 5 として表 1 に示す。

**試料 6 :**

市販のポリプロピレン ((株) トクヤマ製、RB110) を使用した。各種特性の測定結果を表 1 に示す。

表 1 重合体の種類

重合体	種 類	70℃クロロベンゼン中での溶解性		成分 エチレン含有割合 (モル%)	70℃クロロベンゼン中での溶解性 (重量%)	TREF*1 -40~30℃ 溶出割合 (重量%)	TREF*2溶出割合			重量平均 分子量 Mw [ $\times 10^4$ ]	MFR (g/10分)
		割合 (重量%)	割合 (重量%)				20℃未満	20℃以上 100℃未満	100℃以上		
試料 1	ミクロブレンド	91		86		70	68	23	9	34	1.5
試料 2	ミクロブレンド	88		26		55	51	35	14	35	1.5
試料 3	ミクロブレンド	95		6		8	6	10	84	29	1.4
試料 4	ミクロブレンド	91		89		21	17	74	9	31	2.1
試料 5	ミクロブレンド	99.5		45		96	90	9.5	0.5	57	0.5
試料 6	プロピレン 単独重合体	0		0		3	2	3	95	54	0.5
試料 7	試料 1 の分解前 の重合体	91		86		70	67	24	9	95	0.1
試料 8	試料 2 の分解前 の重合体	88		26		56	50	36	14	94	0.1

\*1 0-ジクロロベンゼン使用 \*2 0-ジクロロベンゼン使用

また、実施例及び比較例において使用した充填材の略号を表2に示す。

表2

略号	充填材の種類
A	合成水酸化マグネシウム (板状)
B	タルク (板状)

尚、表1において、プロピレン-エチレンブロック共重合体のプロピレン-エチレン共重合体成分の割合は、*o*-ジクロロベンゼン溶媒を用いた温度昇温溶離分別法により分別される20℃未満の溶出成分(a)成分と20℃以上100℃未満の溶出成分(b)成分の合計割合を、また、共重合体中のエチレン含有量は、上記プロピレン-エチレン共重合体中のエチレン含量をそれぞれ示す。

#### 実施例1

マイクロブレンド(試料7)100重量部に対して、酸化防止剤テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.05重量部、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソブチル)ベンゼンを0.9重量部と無水マレイン酸を4.5重量部配合し、ヘンシェルミキサーにて攪拌混合を十分行った。

その後、50mmφ単軸押出機によって熔融混練を行い、ストランドカットによって変性マイクロブレンドを得た。

得られた変性マイクロブレンドはMFR50g/10minと有機酸基濃度0.29mmol/gであった。

次いで、表3に示す量で、マイクロブレンド、変性マイクロブレンド、ポリプロピレン、及び、表2に示す充填剤A(水酸化マグネシウム(架橋剤))及び酸化防止剤テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.05重量部配合し、ヘンシェルミキサーにて

攪拌混合を十分行った。

更にその後、ベント付き 45 mm  $\phi$  二軸押出機にて熔融混練を行い、ストランドカットによって樹脂組成物を得た。

このようにして得られた樹脂組成物を前述の方法によって絶縁電線を成形し、各種の測定及び評価に供した結果を表 4、5 に示した。

#### 実施例 2～4

実施例 1 において、マイクロブレンド、変性マイクロブレンド及び水酸化マグネシウムの配合量を表 3 に示すように変えた以外は、同様にして樹脂組成物を得た。

このようにして得られた樹脂組成物を用いて、絶縁電線を成形し、各種の測定及び評価に供した結果を表 4、5 に示した。

#### 実施例 5

マイクロブレンド（試料 8）100 重量部に対して、酸化防止剤テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 0.05 重量部、1, 3-ビス (*t*-ブチルパーオキシイソブチル) ベンゼンを 0.9 重量部と無水マレイン酸を 4.5 重量部配合し、ヘンシェルミキサーにて攪拌混合を十分行った。

その後、50 mm  $\phi$  単軸押出機によって熔融混練を行い、ストランドカットによって変性マイクロブレンドを得た。

得られた変性マイクロブレンドは MFR 107 g/10 min と有機酸基濃度 0.20 mmol/g であった。

次いで、ポリプロピレン 100 重量部に対して、表 3 に示す量でマイクロブレンド（試料 1）、上記変性マイクロブレンド、水酸化マグネシウム（架橋剤）及び酸化防止剤テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 0.05 重量部配合し、ヘンシェルミキサーにて攪拌混合を十分行った。

更にその後、ベント付き 45 mm  $\phi$  二軸押出機にて熔融混練を行い、ストラン

ドカットによって樹脂組成物を得た。

このようにして得られた樹脂組成物を前述の方法によって絶縁電線を成形し、各種の測定及び評価に供した結果を表 4、5 に示した。

#### 比較例 1 ～ 7

表 4 に示す量で、変性マイクロブレンドとランダム重合体又はマイクロブレンド、ポリプロピレン、水酸化マグネシウムを配合した以外は、実施例 1 と同様にして絶縁電線を得た。

三  
册

物 成 組 器

樹 脂 組 成 物														
混合物						ポリプロピレン		充 填 材				MFR (g/10分)	曲げ弾 性率 (MPa)	ゲル量 (wt%)
ミクロブレンド (未変性)	変 性 ミクロブレンド	有機酸基 の濃度 (mmol/g)	種 類	割合 (重量%)	種 類	割合量*2 (重量部)	種 類	割合量*3 (重量部)	平均繊維 径又は 平均粒径 (μm)	アスペクト 比				
試料 1	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	A	100	1.2	5	0.01以下	700	35	
試料 2	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	A	100	1.2	5	0.01以下	750	36	
試料 1	67	試料 7	33	0.10	試料 6	67	A	160	1.2	5	0.01以下	640	33	
試料 1	30	試料 7	70	0.17	試料 6	500	A	25	1.2	5	0.01以下	1700	21	
試料 1	50	試料 8	50	0.10	試料 6	100	A	100	1.2	5	0.01以下	790	32	

\*1) 変性前のミクロブレンドを記載する。

\*2) 混合物100重量部に対する値をいう。

\*3) ミクロブレンド樹脂とポリプロピレンとの合計100重量部に対する値をいう。

表 4

樹脂組成物													
混合物					ポリプロピレン		充填材			MFR (g/10分)	曲げ弾 性率 (MPa)	ゲル量 (wt%)	
ミクロブレン ド (未変性)	変性	有機酸基 の濃度 (mmol/g)	割合 (重量%)	割合 (重量%)	種類	配合量 <sup>2)</sup> (重量部)	種類	配合量 <sup>3)</sup> (重量部)	平均繊維 径又は 平均粒径 (μm)				アスペクト 比
種類	割合 (重量%)	種類 <sup>1)</sup>	割合 (重量%)	割合 (重量%)									
比較例 1	試料 3	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	A	100	1.2	5	2100	19
比較例 2	試料 4	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	A	100	1.2	5	690	18
比較例 3	試料 5	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	A	100	1.2	5	680	18
比較例 4	試料 1	95	試料 7	5	0.01	試料 6	100	A	100	1.2	5	680	2
比較例 5	試料 1	50	試料 7	50	0.14	試料 6	800	A	100	1.2	5	2800	7
比較例 6	試料 1	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	A	230	1.2	5	2800	14
比較例 7	試料 1	50	試料 7	50	0.14	試料 6	100	B	100	4.0	11	700	0.1

\*1) 変性前のミクロブレンドを記載する。

\*2) 混合物 100 重量部に対する値をいう。

\*3) ミクロブレンド樹脂とポリプロピレンとの合計 100 重量部に対する値をいう。



表 5

	絕緣電線物性測定項目			
	耐白化性	耐摩耗性	生産性 (電線押出性)	耐熱性 (加熱變形性)
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
比較例 1	×	○	○	○
比較例 2	○	×	○	×
比較例 3	○	×	○	×
比較例 4	×	×	×	○
比較例 5	×	×	○	○
比較例 6	×	×	×	○
比較例 7	×	×	○	×

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001年04月10日出願の日本特許出願（特願2001-111686）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

以上の説明より理解できるように、本発明の絶縁電線は、特定の軟質ポリオレフィン組成物である樹脂組成物を絶縁材料として使用して導線を被覆することにより、軟質塩化ビニル樹脂を使用した絶縁電線に匹敵するかそれ以上の耐絶縁破壊性、屈曲性、耐水性、耐油性を有しながら、耐スクレープ性、過電流による発熱で絶縁体が溶融しない耐加熱変形性、折り曲げ耐白化性においては、PE系の絶縁電線はもとより、PVCよりなる絶縁電線にも勝る優れた性能を発揮することが可能であり、しかも、押出成形による絶縁電線の製造における生産性にも優れたものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記の (A)、(B)、(C) の成分よりなり、且つ、曲げ弾性率が 2000MPa 以下である樹脂組成物より実質的に成る絶縁材料で導線を被覆したことを特徴とする絶縁電線。

(A) ポリプロピレン 1～70 重量%およびエチレン重合単位 15～50 モル%とプロピレン重合単位 85～50 モル%からなるプロピレン-エチレンランダム共重合体 99～30 重量%からなり、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンを溶媒とする昇温溶離分別法により分別された全溶出成分が (a)  $-40^{\circ}\text{C}$  以上  $+20^{\circ}\text{C}$  未満の溶出成分 20～80 重量%、(b)  $+20^{\circ}\text{C}$  以上  $+100^{\circ}\text{C}$  未満の溶出成分 10～70 重量%および (c)  $+100^{\circ}\text{C}$  以上の溶出成分 1～40 重量%からなる (ここで (a) 成分、(b) 成分および (c) 成分の合計は 100 重量%である。) ミクロブレンドと該ミクロブレンドに有機酸基を結合させて得られた変性ミクロブレンドとの混合物 100 重量部、ここで該混合物における該有機酸基の濃度は総ミクロブレンド 1 g 当り 0.01～1 ミリモルの割合であり、そして、該ミクロブレンドは  $\alpha$ -ジプロモベンゼンを溶媒として昇温溶離分別法に分別された全溶出成分中に、 $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $+30^{\circ}\text{C}$  の溶出成分を 10～90 重量%で含有する、

(B) ポリプロピレン 700 重量部以下、  
及び、

(C) 上記 (A) および (B) 成分の合計量 100 重量部に対して 5～200 重量部のイオン架橋性充填材

2. 該 (A) 成分中のミクロブレンドと該変性ミクロブレンドとの該混合物が該ミクロブレンド 10～90 重量%と該変性ミクロブレンド 90～10 重量%の混合物である、請求の範囲第 1 項記載の絶縁電線。

3. 該樹脂組成物が、ゲルを 10～80 重量%の割合で含有する請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の絶縁電線。

4. イオン架橋性充填剤が水酸化マグネシウムである請求の範囲第1項乃至第3項の何れか一項に記載の絶縁電線。

図1

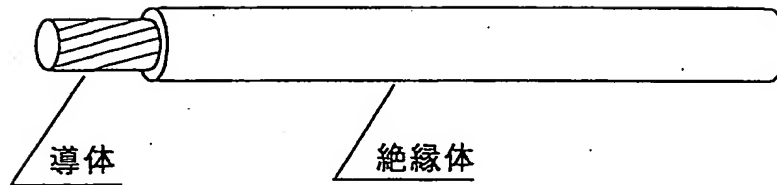


図2

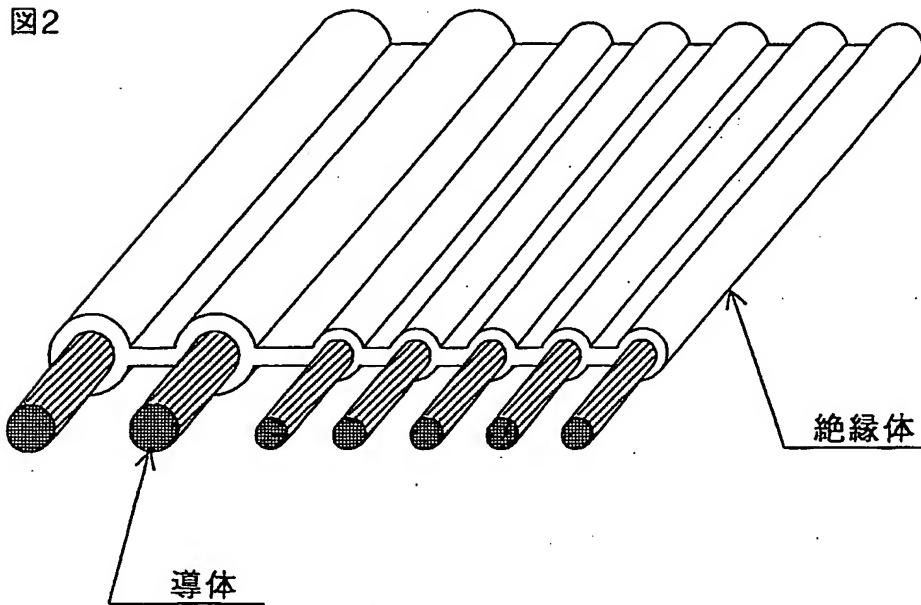


図3

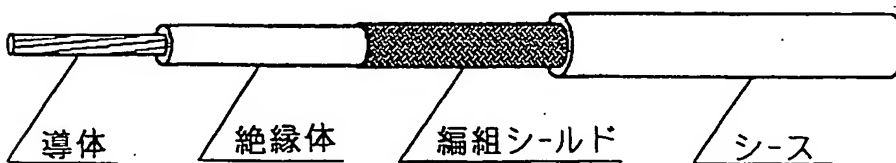
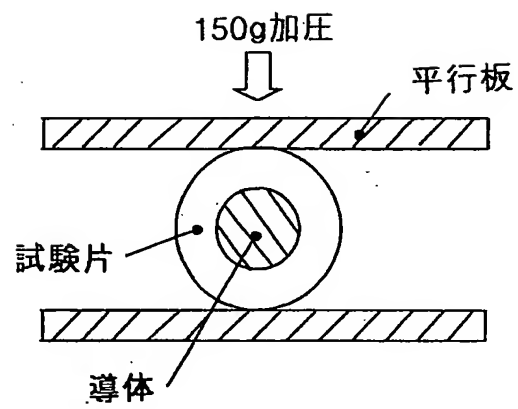


図4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03548

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L23/26, C08L23/16, C08F297/08, H01B3/44, H01B7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L23/00-23/36, C08F297/08, H01B3/44, H01B7/02.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-283030 A (Hitachi Cable, Ltd.), 07 October, 1994 (07.10.94), Full description (Family: none)	1-4
A	JP 2000-251538 A (Fujikura Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full description (Family: none)	1-4
A	JP 8-27238 A (Chisso Corp.), 30 January, 1996 (30.01.96), Full description (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 June, 2002 (25.06.02)Date of mailing of the international search report  
09 July, 2002 (09.07.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03548

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 472946 A2 (Himont Inc.), 04 March, 1992 (04.03.92), Full description & HU 912557 A                      & FI 913681 A & CA 2048152 A                      & NO 912978 A & CS 9102393 A                      & CN 1059537 A & MX 9100433 A                      & ZA 9105872 A & BR 9103295 A                      & PL 291297 A & PL 98541 A                        & AU 643810 B & JP 6-25367 A                      & US 5286564 A1 & IT 1243188 A                      & IT 1243188 B & IL 98936 A                        & SK 280009 B & KR 217158 B                      & HU 219765 B	1-4



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L23/26, C08L23/16, C08F297/08, H01B3/44, H01B7/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L23/00-23/36, C08F297/08, H01B3/44, H01B7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-283030 A(日立電線株式会社)1994. 10. 07, 全明細書(ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-251538 A(株式会社フジクラ)2000. 09. 14, 全明細書(ファミリーなし)	1-4
A	JP 8-27238 A(チッソ株式会社)1996. 01. 30, 全明細書(ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9 3 6 2

電話番号 03-3581-1101

内線

6855

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 472946 A2 (Himont Incorporated) 1992. 03. 04, 全明細書 & HU 912557 A & FI 913681 A & CA 2048152 A & NO 912978 A & CS 9102393 A & CN 1059537 A & MX 9100433 A & ZA 9105782 A & BR 9103295 A & PL 291297 A & PL 98541 A & AU 643810 B & JP 6-25367 A & US 5286564 A1 & IT 1243188 A & IT 1243188 B & IL 98936 A & SK 280009 B & KR 217158 B & HU 219765 B	1-4